

*Канд. техн. наук А. Н. Корогодская¹,
д-р техн. наук Г. Н. Шабанова¹, д-р техн. наук С. М. Логвинков²
(¹НТУ «Харьковский политехнический институт»,
г. Харьков, Украина;*

*²Харьковский национальный экономический университет
имени Семена Кузнеця, г. Харьков, Украина)*

Система $MgO-SrO-Al_2O_3$ – основа для получения огнеупорных композиционных материалов

Введение

Трехкомпонентная система $MgO-SrO-Al_2O_3$ представляет интерес с точки зрения получения на основе ее композиций огнеупорных вяжущих материалов, а также как составляющая многокомпонентных оксидных систем, являющихся основой для разработки неформованных огнеупоров с использованием периклаза в качестве заполнителя. Возможность разработки таких материалов обуславливается наличием в системе фаз, обладающих высокими температурами плавления (до 2000 °С) при одновременном наличии высоких гидравлических свойств, а также устойчивостью к одновременному воздействию высоких температур и коррозионных расплавов [1–3].

Полного субсолидусного строения системы $MgO-SrO-Al_2O_3$ в изученной литературе не обнаружено. Бинарные системы, входящие в состав указанной трехкомпонентной системы, изучены достаточно полно.

Исследования различных авторов выявили, что в системе $SrO-Al_2O_3$ существует 5 термодинамически стабильных соединений: $SrAl_{12}O_{19}$, $SrAl_4O_7$, $SrAl_2O_4$, $Sr_3Al_2O_6$ и $Sr_4Al_2O_7$ [4]. В системе $MgO-Al_2O_3$ существует только одно соединение $MgAl_2O_4$ [5]. По результатам последних исследований в системе $MgO-SrO-Al_2O_3$ существуют два трехкомпонентных соединения $MgSrAl_{10}O_{17}$ и $MgSr_2Al_{22}O_{36}$, что значительно усложняет ее триангуляцию [6; 7].

Целью настоящей работы являлось установление возможности сосуществования в указанной системе стронцийалюминатных фаз, обладающих вяжущими свойствами, с периклазом.

Термодинамические и геометро-топологические расчеты

На первоначальном этапе расчеты проводились без учета в твердофазных взаимодействиях трехкомпонентных соединений.

Для проведения расчетов по установлению субсолидного строения системы $\text{MgO—SrO—Al}_2\text{O}_3$ были использованы термодинамические данные, приведенные в [8—10].

Термодинамический анализ субсолидного строения изучаемой трехкомпонентной системы проводился путем сопоставления величины свободной энергии Гиббса в интервале температур 800—2000 К по методике, представленной в [11], для следующих блоков модельных реакций обмена:

блок I:

- 1) $4\text{SrO} + \text{MgAl}_2\text{O}_4 = \text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_7 + \text{MgO}$;
- 2) $3\text{SrO} + \text{MgAl}_2\text{O}_4 = \text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6 + \text{MgO}$;
- 3) $\text{SrO} + \text{MgAl}_2\text{O}_4 = \text{SrAl}_2\text{O}_4 + \text{MgO}$;
- 4) $\text{SrO} + 2\text{MgAl}_2\text{O}_4 = \text{SrAl}_4\text{O}_7 + 2\text{MgO}$;
- 5) $\text{SrO} + 6\text{MgAl}_2\text{O}_4 = \text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} + 6\text{MgO}$;

блок II:

- 1) $3\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_7 + \text{MgAl}_2\text{O}_4 = 4\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6 + \text{MgO}$;
- 2) $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_7 + 3\text{MgAl}_2\text{O}_4 = 4\text{SrAl}_2\text{O}_4 + 3\text{MgO}$;
- 3) $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_7 + 7\text{MgAl}_2\text{O}_4 = 4\text{SrAl}_4\text{O}_7 + 7\text{MgO}$;
- 4) $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_7 + 23\text{MgAl}_2\text{O}_4 = 4\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} + 23\text{MgO}$;

блок III:

- 1) $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6 + 2\text{MgAl}_2\text{O}_4 = 3\text{SrAl}_2\text{O}_4 + 2\text{MgO}$;
- 2) $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6 + 5\text{MgAl}_2\text{O}_4 = 3\text{SrAl}_4\text{O}_7 + 5\text{MgO}$;
- 3) $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6 + 17\text{MgAl}_2\text{O}_4 = 3\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} + 17\text{MgO}$;

блок IV:

- 1) $\text{SrAl}_2\text{O}_4 + \text{MgAl}_2\text{O}_4 = \text{SrAl}_4\text{O}_7 + \text{MgO}$;
- 2) $\text{SrAl}_2\text{O}_4 + 5\text{MgAl}_2\text{O}_4 = \text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} + 5\text{MgO}$;

блок V:

- 1) $\text{SrAl}_4\text{O}_7 + 4\text{MgAl}_2\text{O}_4 = \text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} + 4\text{MgO}$.

Результаты расчета величины свободной энергии Гиббса в зависимости от температуры представлены в табл. 1.

При анализе реакций блока I установлено, что наиболее выгодно сосуществование $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ и MgO по реакции (I.5). Конкурировать развитию реакции I.5 может только реакция I.4, так как с участием этой реакции может быть составлена линейная комбинация, в частности, (I.5) + 8(I.4), обеспечивающая суммарный механизм взаимодействия:

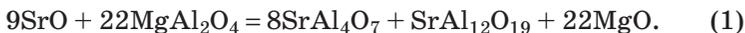


Таблица 1

Термодинамическая оценка энергии Гиббса возможных твердофазных реакций в системе MgO—SrO—Al₂O₃

№ реакции по блокам	Величина свободной энергии Гиббса, кДж/моль, при температуре, К						
	800	1000	1200	1400	1600	1800	2000
I. 1	-71,41	-80,96	-92,49	-105,54	-119,72	-134,77	-150,45
2	-68,85	-62,41	-55,12	-47,17	-38,67	-29,74	-20,42
3	-35,90	-34,32	-32,42	-30,21	-27,71	-24,92	-21,85
4	75,28	74,66	74,36	74,48	75,11	76,28	78,03
5	-528,51	-541,69	-554,74	-566,94	-577,85	-587,16	-594,61
II. 1	178,83	233,22	296,99	367,94	444,47	525,36	609,65
2	7,81	23,67	42,82	64,69	88,88	115,08	143,03
3	452,53	459,62	463,95	483,48	500,15	519,87	542,57
4	-1962,62	-2005,82	-2046,45	-2082,22	-2111,69	-2133,86	-2147,98
III. 1	-38,85	-40,55	-42,13	-43,46	-44,45	-45,03	-45,14
2	294,69	286,41	278,21	270,63	263,99	258,56	254,51
3	-1516,67	-1562,67	-1609,09	-1653,65	-1694,88	-1731,73	-1763,40
IV. 1	111,18	108,98	106,78	104,69	102,82	101,19	99,84
2	-492,61	-507,37	-522,32	-536,73	-550,14	-562,23	-572,75
V. 1	-603,79	-616,36	-629,10	-641,43	-652,96	-663,43	-672,64

Значения ΔG для реакции (1) могут быть получены соответствующим алгебраическим суммированием значений ΔG для слагающих реакций (в технологически значимом интервале $\Delta G_{1000} \approx +38$ кДж/моль и $\Delta G_{1500} \approx +27$ кДж/моль) и трехфазная комбинация MgO, SrAl₁₂O₁₉ и SrA₄O₇ менее термодинамически стабильна по отношению к бинарной SrO и MgAl₂O₄.

Отметим, что зависимость $\Delta G = f(T)$ для реакции I.4 очень пологая (изменение значения ΔG в интервале 800—2000 К составляет всего 2,25 кДж/моль) и имеющая размытый минимум между 1200—1300 К. Поэтому дестабилизация комбинации SrAl₁₂O₁₉ и MgO наблюдается для линейных комбинаций типа (1), обеспечивающих реакции типа «2 = 3» (два исходных соединения и три соединения в продуктах взаимодействия), только при высоких значениях коэффициента при реакции I.4 (числа прогона). Это означает, что трехфазная комбинация SrAl₁₂O₁₉,

SrAl_4O_7 и MgO становится нестабильной лишь при достаточно высоком содержании в ней SrAl_4O_7 или в геометрической интерпретации: только часть совместных решений, лежащих на линии пересечения прямой между SrO и MgAl_2O_4 с треугольником, объединяющим вершины SrAl_4O_7 , MgO и $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$, отвечает условию термодинамической неустойчивости трехфазной комбинации SrAl_4O_7 , MgO и $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$. Однако и реакция I.5 может участвовать в линейных комбинациях, ответственных за более сложный механизм взаимодействия по реакциям типа «2 = 3», с другим коэффициентом. Очевидно, что трехфазная комбинация в реакциях типа (1) при различных значениях чисел прогона может быть дестабилизирована лишь ниже температуры пересечения зависимостей $\Delta G = f(T)$ для реакций I.4 и I.5. Такая температура по результатам расчетов лежит ниже предельной для рассматриваемого интервала и не имеет технологического значения. Поэтому комбинация $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ и MgO может считаться термодинамически стабильной.

Реакции I.1—I.3 также склонны к развитию в прямом направлении, устанавливающим стабильность алюминатов стронция ($\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ и SrAl_2O_4) в комбинации с периклазом (MgO). **Возможное участие этих реакций в линейных комбинациях**, обеспечивающих развитие сопряженного взаимодействия типа «2 = 3», указывает на термодинамическую стабильность продуктов взаимодействия при любых числах прогонов реакций I.1—I.3: $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_7$, MgO и $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$; $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, MgO и SrAl_2O_4 .

Из реакций блока II наиболее вероятной является реакция II.4, конкурировать с которой может лишь реакция II.3. Однако, ситуация с возможностью дестабилизации комбинации $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ и MgO аналогична рассмотренной для реакций I.4 и I.5. В отличие от предыдущего случая, полярное сопряжение реакций II.1—II.3 при любых числах прогонов обеспечивает термодинамическую предпочтительность сосуществования в бинарной комбинации $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_7$ и MgAl_2O_4 по сравнению с трехфазными комбинациями $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, MgO и SrAl_2O_4 ; SrAl_2O_4 , MgO и SrAl_4O_7 . Обратим также внимание, что сопряжение реакций I.1 и II.1 обуславливает взаимодействие с образованием стабильно сосуществующих соединений в трехфазных комбинациях SrO , MgAl_2O_4 и $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_7$ по сравнению с бинарной комбинацией $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ и MgO . Аналогична ситуация при сопряжении реакций I.2 и II.1: термодинамически предпочтительно сосуществование SrO , $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_7$ и MgAl_2O_4 по сравнению с бинарной комбинацией $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ и MgO .

Другие варианты сопряжения реакций из блоков I и II могут давать логически непротиворечивые уравнения типа «2 = 3», но между точками составов исходных и конечных продуктов взаимодействия на диаграмме будут содержаться точки составов других соединений. Наличие таких «неучитываемых» соединений указывает на «неэлементарность» взаимодействия, следовательно, полный набор его стадий неадекватен реальному механизму и сопряжение «вырожденное».

При анализе реакций блока III наиболее высока термодинамическая вероятность образования $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ и MgO по прямой реакции III.3. Реакция III.2 термодинамически выгодна в обратном направлении протекания, но не может составлять конкуренцию развитию реакции III.3 в связи с изложенным выше. Возможное сопряжение реакций III.1 и III.2 указывает на предпочтительность сосуществования $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ и MgAl_2O_4 в сравнении с комбинацией фаз SrAl_2O_4 , SrAl_4O_7 и MgO . Сопряжение реакций II.1 и III.1 обеспечивает положительные значения ΔG для всего интервала температур и свидетельствует о стабильности бинарной комбинации $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_7$ и MgAl_2O_4 в сравнении с трехфазной комбинацией $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, SrAl_2O_4 и MgO . Реакции II.2 и III.1 могут сопрягаться, температура обратимости суммарного взаимодействия около 1100 К и ниже этой температуры стабильна комбинация SrAl_2O_4 и MgO ($\Delta G_{1000} \approx -17$ кДж/моль), а выше — трехфазная комбинация $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_7$, MgAl_2O_4 и $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ($\Delta G_{1500} \approx +33$ кДж/моль):



В блоке реакций IV термодинамическая вероятность развития реакции IV.2 с образованием $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ и MgO выше, чем реакции IV.1 в конкурентном направлении протекания с образованием SrAl_2O_4 и MgAl_2O_4 .

При анализе блока реакций V сосуществование SrAl_4O_7 и MgAl_2O_4 менее термодинамически выгодно по сравнению со $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ и MgO в соответствии с отрицательным значением ΔG реакции V.1. Наиболее важное обстоятельство следует из совместного анализа реакций V.1 и IV.2, так как при любом числе их прогонов бинарная комбинация $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ и MgO более термодинамически стабильна в сравнении с трехфазной комбинацией SrAl_4O_7 , SrAl_2O_4 и MgO .

Таким образом, при анализе результатов термодинамических расчетов всех модельных твердофазных реакций в системе $\text{MgO—SrO—Al}_2\text{O}_3$ не выявлено ни бинарных, ни тройных

комбинаций соединений, которые способны дестабилизировать сосуществование $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ и MgO . Наличие конноды $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ — MgO полностью триангулирует систему MgO — SrO — Al_2O_3 для рассматриваемого случая.

На рис. 1 представлена триангуляция системы без учета наличия в ней тройных соединений, точки составов которых отмечены совместно с геометрически однозначно определяемыми коннодами.

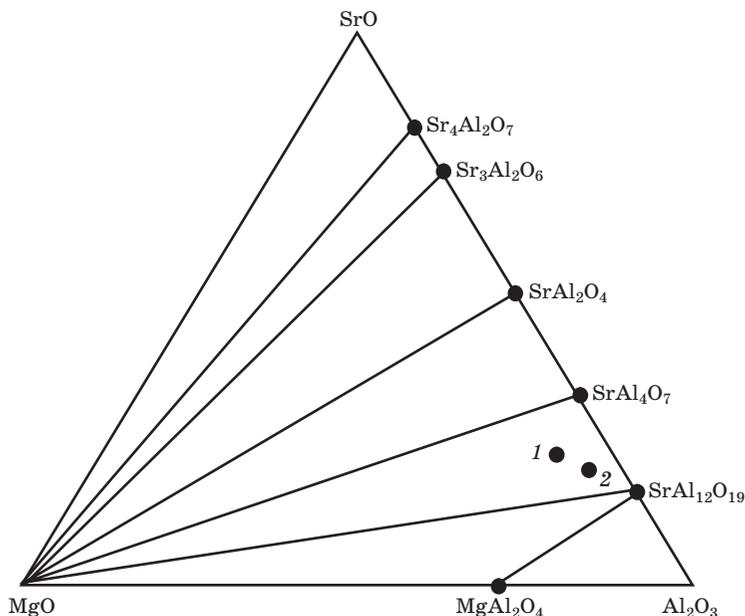


Рис. 1. Триангуляция системы MgO — SrO — Al_2O_3 без учета возможного влияния тройных соединений (1 — $\text{MgSrAl}_{10}\text{O}_{17}$; 2 — $\text{MgSr}_2\text{Al}_{22}\text{O}_{36}$) на фазовые равновесия

Наличие в системе MgO — SrO — Al_2O_3 трехкомпонентных соединений требует пересмотра ее строения с учетом следующих твердофазных взаимодействий:

блок «0»:

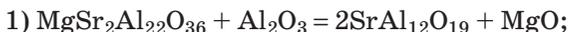
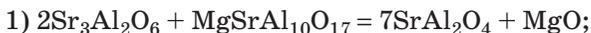
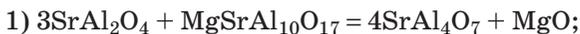
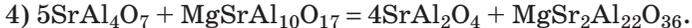
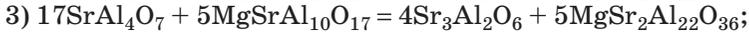
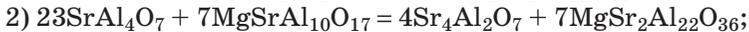
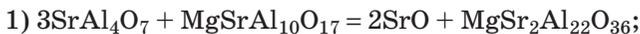
- 1) $\text{MgSrAl}_{10}\text{O}_{17} + \text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} = \text{MgSr}_2\text{Al}_{22}\text{O}_{36}$;
- 2) $\text{SrAl}_4\text{O}_7 + \text{MgAl}_2\text{O}_4 + 2\text{Al}_2\text{O}_3 = \text{MgSrAl}_{10}\text{O}_{17}$;
- 3) $4\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} + 5\text{MgO} + \text{SrAl}_2\text{O}_4 = 5\text{MgSrAl}_{10}\text{O}_{17}$;

блок VI:

- 1) $\text{MgSrAl}_{10}\text{O}_{17} + \text{MgAl}_2\text{O}_4 = \text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} + 2\text{MgO}$;

блок VII:

- 1) $\text{MgSr}_2\text{Al}_{22}\text{O}_{36} + \text{MgAl}_2\text{O}_4 = 2\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} + 2\text{MgO}$;

блок VIII:**блок IX:****блок X:****блок XI:****блок XII:****блок XIII:****блок XIV:**

Результаты расчета свободной энергии Гиббса для блоков представленных реакций приведены в табл. 2.

Таблица 2

Термодинамическая оценка энергии Гиббса возможных твердофазных реакций в системе $\text{MgO}-\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ с учетом влияния трехкомпонентных соединений

№ реак- ции по блокам	Величина свободной энергии Гиббса, кДж/моль, при температуре, К						
	800	1000	1200	1400	1600	1800	2000
0. 1	988,98	1140,73	1306,98	1484,12	1669,69	1861,89	2059,32
2	-90,31	-95,33	-100,30	-105,02	-109,34	-113,18	-116,47
3	2303,49	2318,02	2333,86	2350,64	2368,13	2386,16	2404,60
VI. 1	-545,22	-545,07	-547,23	-549,47	-551,66	-553,68	-555,47
VII. 1	-1548,09	-1705,80	-1878,21	-2061,59	-2253,34	-2451,56	-2654,78
VIII. 1	-581,11	-586,12	-591,48	-597,03	-602,71	-608,43	-614,16
IX. 1	-1569,98	-1726,85	-1898,46	-2081,15	-2272,39	-2470,32	-2673,47
X. 1	-210,22	-194,98	-178,59	-161,59	-144,35	-127,13	-110,14
XI. 1	-488,61	-338,40	-295,46	-183,45	-64,93	57,93	183,97
XII. 1	-144,31	-138,79	-133,18	-127,67	-122,42	-117,50	113,00
XIII. 1	387,11	378,23	378,21	378,05	377,76	377,34	376,82
XIV. 1	234,53	375,04	529,15	693,71	866,51	1045,90	1230,62
2	1205,48	2152,09	3185,35	4284,87	5436,47	6629,71	7856,46
3	746,67	1476,20	2276,54	3130,93	4027,64	4958,02	5915,33
4	-59,64	89,43	250,75	423,88	605,46	793,67	907,14

Существующие в анализируемой системе тройные оксидные соединения $\text{MgSrAl}_{10}\text{O}_{17}$ и $\text{MgSr}_2\text{A}_{22}\text{O}_{36}$ могут синтезироваться по механизму твердофазных реакций с участием двух исходных оксидов или трех исходных оксидов (блок реакций «0»).

Реакции синтеза с участием двух исходных оксидов указывают на топологическую принадлежность точки состава тройного соединения на отрезке прямой между точками составов исходных оксидов (например, точка состава $\text{MgSr}_2\text{A}_{22}\text{O}_{36}$ на диаграмме анализируемой системы расположена на отрезке прямой между точками составов $\text{MgSrAl}_{10}\text{O}_{17}$ и $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$, что отвечает реакции 0.1). Термодинамическая вероятность протекания подобных реакций синтеза, как правило, отсутствует, и чаще встречаются случаи вероятного диспропорционирования сложного тройного оксидного соединения на два более простых оксида, что и наблюдается по результатам расчетов $\Delta G = f(T)$ в реакции 0.1 (табл. 2). Термодинамическая вероятность протекания реакций синтеза тройных соединений по более сложному механизму, с участием трех исходных оксидов (реакция 0.2), встречается в практике анализа твердофазных взаимодействий чаще. Такие типы реакций указывают на локализацию тройного соединения внутри треугольника, вершины которого заданы точками составов соответствующих исходных оксидов, а длины отрезков прямых из вершин до точки состава тройного соединения — задают конкретные концентрационные координаты. Анализ реакции 0.3 показывает, что тройное соединение $\text{MgSrAl}_{10}\text{O}_{17}$ не образуется внутри треугольника $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ — MgO — SrAl_2O_4 , а существование данного треугольника в системе MgO — SrO — Al_2O_3 не вызывает сомнений.

Не противоречат правилу фаз Гиббса и реакции синтеза тройных соединений из четырех исходных оксидов (в тройных системах допустимое число фаз в равновесии отвечает 5), однако механизм подобных взаимодействий не может рассматриваться в качестве адекватного из-за стерической невозможности активного химического соударения сразу четырех типов веществ. Количество всех реакций синтеза тройных соединений в анализируемой системе определяется количеством сочетаний по 2 и по 3 всех лучей, исходящих из точек составов этих соединений, в направлении ко всем простым, бинарным оксидам и другому тройному соединению. Отметим (не вдаваясь в математические вычисления числа сочетаний по 2 и по 3 для числа 10 лучей у каждого тройного соединения), что равновесные фазовые соотношения в субсолидусной области систем и наиболее вероятные

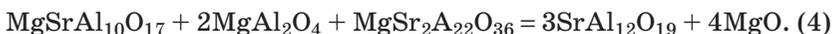
механизмы образования тройных соединений определяются более сложным видом реакционных взаимодействий — обменными реакциями. Поэтому далее рассматриваются результаты расчетов $\Delta G = f(T)$ для твердофазных реакций обмена.

Прежде всего проверим, сохраняется ли наиболее термодинамически стабильная бинарная комбинация фаз, организуемая конноду $\text{MgO—SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ в варианте триангуляции системы $\text{SrO—MgO—Al}_2\text{O}_3$ без учета тройных оксидных соединений. Конкуренцию неустойчивости с указанной комбинацией фаз могут давать бинарные сочетания тройных соединений с MgAl_2O_4 или Al_2O_3 , а также тройные сочетания: 1) $\text{SrAl}_4\text{O}_{13}$, MgAl_2O_4 и $\text{MgSrAl}_{10}\text{O}_{17}$; 2) $\text{MgSrAl}_{10}\text{O}_{17}$, MgAl_2O_4 и $\text{MgSr}_2\text{A}_{22}\text{O}_{36}$; 3) $\text{MgSr}_2\text{A}_{22}\text{O}_{36}$, $\text{MgSrAl}_{10}\text{O}_{17}$ и Al_2O_3 . Результаты расчетов $\Delta G = f(T)$ для реакций № VI.1, № VII.1, № VIII.1 и № IX.1 указывают на стабильность комбинации $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}\text{—MgO}$ (табл. 2). Тройная комбинация (3) может быть получена алгебраическим суммированием реакций № V.1 и № VI.1:



Легко видеть, что соответствующее суммирование ΔG обеспечивает их отрицательные значения, то есть SrAl_2O_4 и MgO более термодинамически выгодная комбинация фаз.

Аналогичная ситуация для трехфазной комбинации (4), получаемой алгебраическим суммированием реакций № VI.1 и № VII.1:



Алгебраическое суммирование реакцией № VIII.1 и № IX.1 дает уравнение:



Направление протекания реакции (5), рассчитанное алгебраическим суммированием соответствующих ΔG , определяется в сторону комбинации $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ и MgO из-за отрицательных значений получаемых величин.

В связи с проверенной стабильностью конноды $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}\text{—MgO}$ в высокоглиноземистой области анализируемой системы становится безальтернативным (из геометро-топологических принципов триангуляции) существование коннод: $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}\text{—MgAl}_2\text{O}_4$, $\text{MgSr}_2\text{A}_{22}\text{O}_{36}\text{—MgO}$ и $\text{MgSrAl}_{10}\text{O}_{17}\text{—MgO}$.

Следующей проверке подлежат комбинации фаз MgO с алюминатами стронция в сравнении с комбинациями трой-

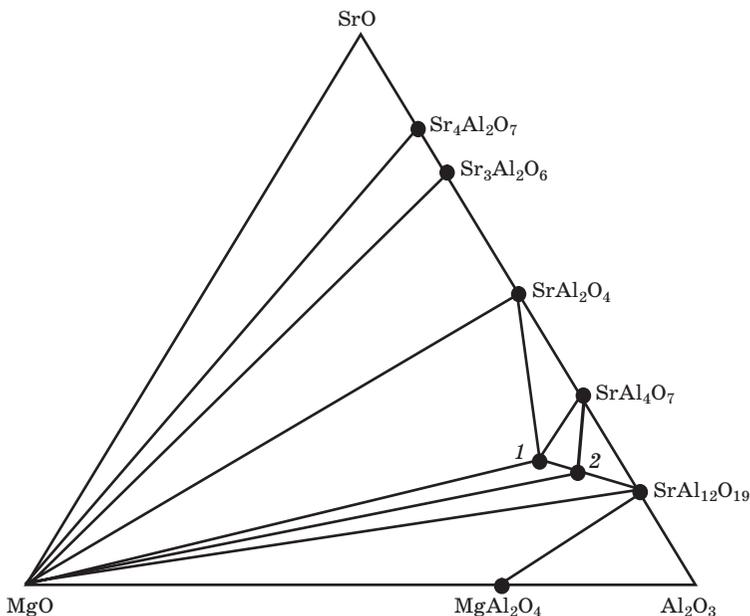


Рис. 2. Триангуляция системы MgO—SrO—Al₂O₃ с учетом влияния тройных соединений (1 — MgSrAl₁₀O₁₇; 2 — MgSr₂A₂₂O₃₆) на фазовые равновесия

ных соединений анализируемой системы в сочетании со SrO и алюминатами стронция. Прежде всего проверим стабильность комбинации SrAl₄O₇ и MgO, которая может определять наиболее близко располагающуюся по отношению к тройным соединениям конноду. Значения $\Delta G = f(T)$ для реакции № XIII.1 указывают на нестабильность комбинации MgO и SrAl₄O₇ по отношению к SrAl₂O₄ и MgSrAl₁₀O₁₇. Реакции № XIV.1—XIV.4 по результатам расчетов (табл. 2) должны протекать в обратном направлении с образованием стабильной комбинации фаз из исходных продуктов взаимодействия: SrAl₄O₇ и MgSrAl₁₀O₁₇. В связи со стабильностью бинарных комбинаций фаз SrAl₂O₄ и MgSrAl₁₀O₁₇, SrAl₄O₇ и MgSrAl₁₀O₁₇ в субсолидусном строении системы MgO—SrO—Al₂O₃ должны существовать соответствующие конноды, определяющие элементарный треугольник SrAl₂O₄—SrAl₄O₇—MgSrAl₁₀O₁₇, что существенно упрощает дальнейшую триангуляцию.

Для дальнейшего определения фазовых равновесий необходимо проверить стабильность комбинации фаз SrAl₂O₄ и MgO, определяемую по реакциям № X.1, № XI.1 и № XII.1. Значения

ΔG для этих реакций отрицательны во всем анализируемом интервале температур, что предопределяет стабильность проверяемой комбинации фаз и наличие соответствующей конноды $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{—MgO}$. Существование коннод $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6\text{—MgO}$ и $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_7\text{—MgO}$ однозначно следует из геометро-топологических принципов замыкания элементарных треугольников в субсолидусном строении (рис. 2).

Результаты и их обсуждение

Таким образом, субсолидусное строение системы $\text{MgO—SrO—Al}_2\text{O}_3$ характеризуется наличием 12 коннод и 11 элементарных треугольников, что согласуется с правилом Курнакова [5].

Топологический граф системы $\text{MgO—SrO—Al}_2\text{O}_3$ приведен на рис. 3.

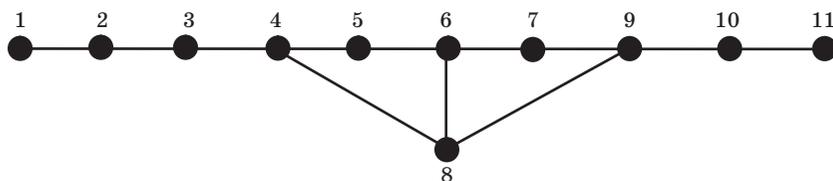


Рис. 3. Топологический граф взаимосвязи элементарных треугольников системы $\text{MgO—SrO—Al}_2\text{O}_3$

Установлено, что построение графа подчиняется формуле Эйлера [5]. При рассмотрении графа установлено наличие двух «висячих» точек (вершина графа степени 1) — треугольники № 1 и № 11, а также 4 вставных треугольника (вершина графа степени 3), у которых ни одна из трех граней не выходит на стороны концентрационного треугольника — треугольники № 4, 6, 8, 9.

Результаты геометро-топологического анализа треугольников и фаз системы $\text{MgO—SrO—Al}_2\text{O}_3$ приведены в табл. 3 и 4.

Наибольшими площадями существования в системе $\text{MgO—SrO—Al}_2\text{O}_3$ обладают треугольники $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6\text{—MgO—SrAl}_2\text{O}_4$ и $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{—MgSrAl}_{10}\text{O}_{17}\text{—MgO}$ (249,0 и 314,4 %о соответственно). Поскольку в субсолидусном строении системы $\text{MgO—SrO—Al}_2\text{O}_3$ наиболее гидравлически активный алюминат стронция SrAl_2O_4 не сосуществует со шпинелью, что не позволяет получать на основе данной системы шпинельные цементы, то наибольший интерес представляет треугольник $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6\text{—MgO—SrAl}_2\text{O}_4$, предопределяющий сосуществование основных фаз стронциевых клинкеров с наполнителем периклазом.

Таблица 3

Площади элементарных треугольников системы MgO—SrO—Al₂O₃

№ п/п	Элементарный треугольник	Площадь, ‰
1	SrO—MgO—Sr ₄ Al ₂ O ₇	197,4
2	Sr ₄ Al ₂ O ₇ —MgO—Sr ₃ Al ₂ O ₆	49,6
3	Sr ₃ Al ₂ O ₆ —MgO—SrAl ₂ O ₄	249,0
4	SrAl ₂ O ₄ —MgSrAl ₁₀ O ₁₇ —MgO	314,4
5	SrAl ₂ O ₄ —MgSrAl ₁₀ O ₁₇ —SrAl ₄ O ₇	10,3
6	MgSrAl ₁₀ O ₁₇ —SrAl ₄ O ₇ —MgSr ₂ Al ₂₂ O ₃₆	6,2
7	SrAl ₄ O ₇ —MgSr ₂ Al ₂₂ O ₃₆ —SrAl ₁₂ O ₁₉	5,6
8	MgSrAl ₁₀ O ₁₇ —MgSr ₂ Al ₂₂ O ₃₆ —MgO	11,8
9	MgSr ₂ Al ₂₂ O ₃₆ —SrAl ₁₂ O ₁₉ —MgO	10,9
10	SrAl ₁₂ O ₁₉ —MgO—MgAl ₂ O ₄	103,8
11	SrAl ₁₂ O ₁₉ —MgAl ₂ O ₄ —Al ₂ O ₃	41,0
Сумма		1000,0
Max		314,4
Min		5,6

Таблица 4

Геометро-топологическая характеристика фаз системы MgO—SrO—Al₂O₃

Соединение	Со сколькими фазами сосуществует	В скольких треугольниках существует	Площадь существования, S _i , ‰	Вероятность существования, ω
MgO	8	7	936,9	0,3123
SrO	2	1	197,4	0,0658
Al ₂ O ₃	2	1	41,0	0,0137
MgAl ₂ O ₄	3	4	144,8	0,0483
SrAl ₁₂ O ₁₉	5	4	161,3	0,0538
SrAl ₄ O ₇	4	3	22,1	0,0074
SrAl ₂ O ₄	4	3	573,7	0,1912
Sr ₃ Al ₂ O ₆	3	2	298,6	0,0995
Sr ₄ Al ₂ O ₇	3	2	247,0	0,0823
MgSrAl ₁₀ O ₁₇	4	4	342,7	0,1142
MgSr ₂ Al ₂₂ O ₃₆	4	4	34,5	0,0115
Сумма	—	—	3000,0	1,0000
Max	8	7	936,9	0,3123
Min	2	1	22,1	0,0074

Наибольшей вероятностью сосуществования обладают фазы MgO и SrAl_2O_4 (0,3123 и 0,1912 отн. ед. соответственно), что обуславливает стабильность получения композиционных материалов на основе данной конноды.

Заключение

На основании проведенных теоретических исследований установлено сосуществование основных гидравлически активных компонентов стронциевых цементов SrAl_2O_4 и $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ с периклазом в качестве огнеупорного заполнителя.

Библиографический список

1. Мельник М. Т. Огнеупорные цементы / М. Т. Мельник, Н. Г. Илюха, Н. Н. Шаповалова. — К. : Вища шк., 1984. — 121 с.
2. Кузнецова Т. В. Специальные цементы // Т. В. Кузнецова. — СПб. : Стройиздат, 1997. — 297 с.
3. Alumina cement with spinel / G. N. Shabanova, A. N. Korogodskaya, N. K. Vernigora [et. al.] // 17 International Baustofftagung. 23–36 Sep., 2009. — Tagungsbericht. — Band 1. — Weimar, Bundesrepublik, Deutschland. — Weimar, 2009. — S. 573–578.
4. Thermodynamic Description of $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ System and Comparison with Similar Systems / Y. Xinyu, Zh. Weidong, W. Jingfang [et. al.] // J. Phase Eq. and Diff. — 2007. — Vol. 28, № 4. — P. 362–368.
5. Бережной А. С. Многокомпонентные системы окислов / А. С. Бережной. — К. : Наук. думка, 1970. — 544 с.
6. Iyi N. Crystal structure of the new magnetoplumbite-related compound in the system $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ / Iyi N., Goebbels M. // J. Solid State Chem. — 1996. — Vol. 122. — P. 46–52.
7. Patent 6602814 USA. Int. Cl. C 23 C 4/10. Thermal Insulating Material and Method of Producing Same / Gadow R., Schaefer G.; Inventor and Assignee: MTU Aero Engines GmbH, Munich (DE). — № 09/622526; PCT Date Feb. 15, 1999; Date of Patent Aug. 5, 2003.
8. Бабушкин В. И. Термодинамика силикатов / В. И. Бабушкин, Г. М. Матвеев, О. П. Мчедлов-Петросян. — М. : Стройиздат, 1986. — 408 с.
9. Термические константы веществ : справочник : в 9 т. / В. П. Глушко, В. А. Медведева, Г. Н. Бергман [и др.]; под ред. В. П. Глушко. — Т. 9. — М. : Изд-во АН СССР, 1979. — 574 с.
10. Корогодская А. Н. Термодинамическая база данных огнеупорных алюминатов стронция / А. Н. Корогодская, Г. Н. Шабанова // 36. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО». — Х. : ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», 2012. — № 112. — С. 208–213.
11. Логвинков С. М. Твердофазные реакции обмена в технологии керамики: монография / С. М. Логвинков. — Х. : ХНЭУ, 2013. — 250 с.

Рецензент канд. техн. наук Гальченко Т. Г.